

## Ein einfaches Verfahren zur Monochromatisierung von Streukurven

Von

**P. Zipper**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen

### Einleitung

Röntgenkleinwinkelstreukurven lassen sich meist nur dann exakt auswerten, wenn sie mit monochromatischer Primärstrahlung aufgenommen werden. Um nun aus der von der Anode ausgehenden polychromatischen Strahlung die  $K_\alpha$ -Linie des Anodenmetalls zu isolieren, stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung.

So erhält man monochromatische Strahlung, wenn man den Primärstrahl an den Netzebenen eines geeigneten Kristalls reflektiert [1, 2]. Auch die Ausnützung der Totalreflexion führt zu einer teilweisen Monochromatisierung des Primärstrahls [3].

Einen anderen Weg geht das Ross'sche Filterdifferenzverfahren [1, 4]. Hier wird auf die vollständige Monochromatisierung des Primärstrahls verzichtet, jedoch entspricht die Differenz der Intensitäten, die bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen mit zwei verschiedenen Filtern erhalten werden, wieder einer monochromatischen Primärstrahlung. Die Filter werden so gewählt, daß ihre Absorptionskanten zu beiden Seiten der gewünschten Linie liegen, und sie müssen in ihrer Dicke genau aufeinander abgestimmt sein.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Verwendung eines Proportionalzählrohres [1]. Da hier die Höhe der vom Zählrohr abgegebenen Impulse der Energie der Röntgenquanten proportional ist, kann man auf elektronischem Weg mit Hilfe eines Impulshöhendiskriminators eine selektive Filterung durchführen. So kann man etwa die Registrierung des Großteils der von der Bremsstrahlung stammenden Quanten unterdrücken, so daß vor allem die Quanten der Hauptlinien des  $K$ -Spektrums,  $K_\alpha$  und  $K_\beta$  registriert werden. Eine Trennung dieser Linien ist auf diesem Weg allerdings nicht mehr möglich, doch kann man durch zusätzliche Anwendung eines geeigneten Filters die  $K_\beta$ -Linie unterdrücken.

Alle diese Verfahren haben nun störende Nachteile. Bei manchen, wie bei der Ausnützung der Totalreflexion oder der Verwendung eines Proportionalzählrohres, ist die erreichbare Monochromasie ungenügend, bei den anderen, etwa bei der Reflexion an einem Kristall oder der Verwendung von Filtern, müssen aber zum Teil erhebliche Verluste an Strahlungsintensität in Kauf genommen werden.

Das im folgenden beschriebene Verfahren ermöglicht nun eine weitgehende Eliminierung des bei ungenügender Monochromasie auftretenden Fehlers ohne Verluste an Strahlungsintensität mit Hilfe einfacher Korrekturformeln. Die Genauigkeit des Verfahrens ist umso größer, je kleiner der Anteil der Bremsstrahlung im Primärstrahl ist.

### Grundlagen

Um den durch ungenügende Monochromasie entstehenden Fehler zu untersuchen, messen wir die Kleinwinkelstreuung eines beliebigen Streupräparates. Als Strahlungsquelle verwenden wir eine Röhre mit Cu-Anode<sup>1</sup>. Wir arbeiten mit einem punktförmig ausgeblendetem Strahl, um Verschmierungeffekte zu vermeiden. Durch Verwendung eines Proportionalzählrohres und eines Impulshöhendiskriminators erreichen wir eine weitgehende, aber dennoch ungenügende Monochromatisierung. Die registrierten Intensitätswerte nennen wir  $I(2\vartheta)$ , die zugehörige Primärintensität  $\bar{P}$  und verstehen darunter die bereits durch das Streupräparat geschwächte Primärstrahlung, wie wir sie in dieser Anordnung etwa mit Hilfe des Rotators [5] messen können. (Die Rotatormethode erlaubt eine direkte Vermessung des Primärstrahls, ohne ihn in seiner spektralen Zusammensetzung zu verändern.)

Wir denken uns nun  $\bar{P}$  aus Anteilen verschiedener Wellenlänge zusammengesetzt:

$$\bar{P} = P_{\alpha} + P_{\beta} + \int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda. \quad (1)$$

Wir wollen nun voraussetzen, daß durch die oben beschriebene Anordnung der Anteil der Bremsstrahlung so klein geworden ist, daß wir das Integral, das diesem Anteil entspricht, vernachlässigen können. Wir wollen unsere Betrachtungen also vorerst auf die  $\text{Cu}K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Linie beschränken. Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien nennen wir  $\gamma$ , das Verhältnis der Wellenlängen  $k$ .

$$\gamma = \frac{P_{\beta}}{P_{\alpha}}, \quad k = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} = \frac{1,542}{1,392} = 1,108. \quad (2)$$

<sup>1</sup> Im folgenden ist immer die Verwendung einer Cu-Röhre vorausgesetzt, doch ist das Verfahren, mit den entsprechenden Änderungen, natürlich auch für andere Anoden verwendbar.

Während nun das Verhältnis der Wellenlängen eine Konstante ist, trifft dies für das Verhältnis der Intensitäten nicht zu. Die kürzerwellige  $K_\beta$ -Linie wird nämlich schwächer absorbiert und reichert sich beim Durchgang des Primärstrahls durch Röhrenfenster, Luft, Präparat etc. um einige Prozent an.

In gleicher Weise wie  $\bar{P}$  denken wir uns nun  $\bar{I}(2\vartheta)$  zusammengesetzt, wobei wir gemäß der oben getroffenen Annahme das dem Anteil der Bremsstrahlung entsprechende Integral vernachlässigen:

$$\bar{I}(2\vartheta) = i_\alpha(2\vartheta) + i_\beta(2\vartheta). \quad (3)$$

Aus der Braggschen Gleichung können wir nun ableiten, daß bei einem gegebenen Abstand  $D$  die Abbeugung bei Bestrahlung mit kurzen Wellen zu kleinen Winkeln erfolgt, bei Bestrahlung mit langen Wellen zu großen Winkeln. Wir dürfen also  $i_\beta(2\vartheta)$  unter Berücksichtigung der entsprechenden Primärintensität ( $P_\beta = \gamma P_\alpha$ ) durch  $\gamma i_\alpha(k2\vartheta)$  ersetzen. Wir erhalten dann die folgende Gleichung:

$$\bar{I}(2\vartheta) = i_\alpha(2\vartheta) + \gamma i_\alpha(k2\vartheta). \quad (4)$$

Ausgehend von dieser Gleichung ist es nun einerseits möglich, das Intensitätsverhältnis  $\gamma$  zu bestimmen, andererseits erlaubt die Kenntnis des Intensitätsverhältnisses  $\gamma$ , durch Anwendung derselben Gl. (4) die Streukurve so zu korrigieren, daß sie einer streng monochromatischen Primärstrahlung entspricht.

#### Direkte Bestimmung von $\gamma$

Wenn wir an Stelle des punktförmigen einen strichförmigen Primärstrahl verwenden und noch voraussetzen, daß dieser genügend lang ist, um für das betreffende Streuproblem als „unendlich lang“ zu gelten, geht Gl. (4) in die folgende Gleichung über:

$$\tilde{I}(2\vartheta) = \tilde{i}_\alpha(2\vartheta) + \frac{\gamma}{k} \tilde{i}_\alpha(k2\vartheta). \quad (5)$$

Wir können nun diese Gleichung zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses  $\gamma$  verwenden, wenn wir die in der Gleichung vorkommenden Streuintensitäten kennen.  $\tilde{I}(2\vartheta)$  ist direkt meßbar,  $\tilde{i}_\alpha(2\vartheta)$  und  $\tilde{i}_\alpha(k2\vartheta)$  können wir bestimmen, indem wir den Primärstrahl durch ein Ni-Filter genügender Dicke (20 bis 30  $\mu$ ) monochromatisieren. Durch das Ni-Filter wird die Cu  $K_\beta$ -Linie fast quantitativ unterdrückt, gleichzeitig wird aber auch die  $K_\alpha$ -Linie geschwächt. (Der Schwächungsfaktor des Filters,  $A_{F_\alpha}$ , läßt sich unter Zuhilfenahme eines zweiten Ni-Filters leicht bestimmen.)

Die unter Vorschalten des Ni-Filters erhaltenen Streuintensitäten nennen wir  $\tilde{i}_F(2\vartheta)$  und  $\tilde{i}_F(k2\vartheta)$ . Es gelten die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \tilde{i}_F(2\vartheta) &= A_{F_\alpha} \tilde{i}_\alpha(2\vartheta) \\ \tilde{i}_F(k2\vartheta) &= A_{F_\alpha} \tilde{i}_\alpha(k2\vartheta). \end{aligned} \quad (6)$$

Wenn wir nun an unserem Streupräparat  $\tilde{I}(2 \vartheta)$ ,  $i_F(2 \vartheta)$  und  $i_F(k 2 \vartheta)$  bei einem beliebig gewählten Winkel  $2 \vartheta$  bestimmt haben, können wir leicht das Intensitätsverhältnis  $\gamma$  ausrechnen:

$$\gamma = k \left( \frac{\tilde{I}(2 \vartheta) A_{F_\alpha} - i_F(2 \vartheta)}{i_F(k 2 \vartheta)} \right). \quad (7)$$

Die direkte Bestimmung ist allerdings nur dann durchführbar, wenn der Primärstrahl „unendlich lang“ gemacht werden kann. Ist diese Bedingung nicht zu erfüllen, müssen wir die indirekte Bestimmungsmethode anwenden.

### Indirekte Bestimmung von $\gamma$

Bei der indirekten Methode messen wir die Streuung eines geeigneten Hilfspräparates, wobei wir zusätzlich den Primärstrahl durch das Präparat, dessen Streukurve wir korrigieren wollen, schwächen. Wenn

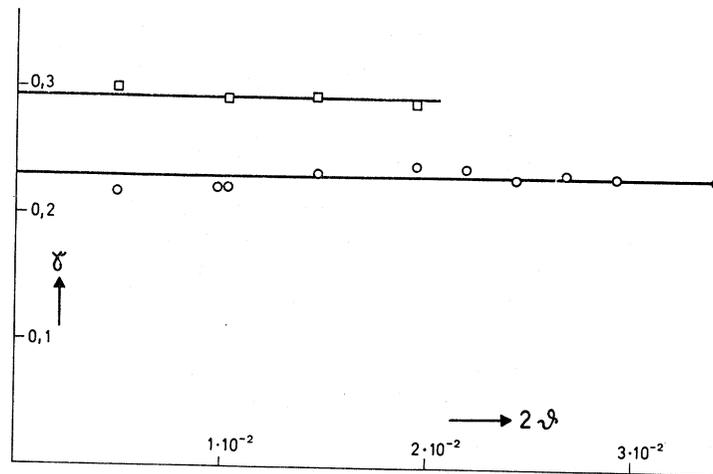


Abb. 1. Die untere Punkteihe (○) zeigt die Abhängigkeit der Apparatekonstante  $\gamma_0$  vom Winkel  $2 \vartheta$ , die obere Punkteihe (□) gibt die Ergebnisse der  $\gamma$ -Bestimmung für die in Abb. 2 dargestellte Bakteriophagenstreukurve wieder. Der Einfluß der Bremsstrahlung wird durch die Ausgleichsgeraden eliminiert. Der Quotient  $\gamma/\gamma_0$ , der den Einfluß der Absorption im Streupräparat auf das Intensitätsverhältnis von  $K_\beta$  zu  $K_\alpha$  im Primärstrahl wiedergibt, ist etwa 1,27. Er entspricht einer Zunahme des  $K_\beta$ -Anteiles von 18,7 auf 22,7%

wir dann den Einfluß des Hilfspräparates auf das Intensitätsverhältnis  $\gamma$  durch einen Korrekturfaktor  $q$  wieder eliminieren, erhalten wir das für die zu korrigierende Streukurve maßgebliche  $\gamma$ .

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, als Hilfspräparat das ansonsten für die Absolutmessung der Primärintensität dienende Eichlupolen zu verwenden. Wegen seiner einfachen chemischen Zusammensetzung können wir nämlich den Korrekturfaktor  $q$ , der einfach das Verhältnis der Schwächungsfaktoren für die  $K_\alpha$ - und die  $K_\beta$ -Linie ist, sehr leicht berechnen.

Allgemein gilt:

$$q = \frac{A_{H\beta}}{A_{H\alpha}}. \quad (8 a)$$

Für das Eichlupolen gilt auch:

$$\lg q = -0,2487 \lg A_{E_\alpha}. \quad (8 b)$$

Für die indirekte Bestimmung des Intensitätsverhältnisses  $\gamma$  messen wir also  $\tilde{I}(2\vartheta)$ ,  $\tilde{i}_F(2\vartheta)$  und  $\tilde{i}_F(k2\vartheta)$  in der oben beschriebenen Anordnung an unserem Hilfspräparat bei einem beliebig gewählten Winkel  $2\vartheta$  und verwenden zur Berechnung die folgende Formel:

$$\gamma = \frac{k}{q} \left( \frac{\tilde{I}(2\vartheta) A_{F_\alpha} - \tilde{i}_F(2\vartheta)}{\tilde{i}_F(k2\vartheta)} \right). \quad (9)$$

#### Korrektur der Streukurven

Für die Korrektur unverschmierter Streukurven hat OELSCHLAEGER [6] eine einfache Korrekturformel angegeben. Sie läßt sich leicht aus Gl. (4) ableiten. Wir schreiben dazu Gl. (4) nochmals, aber in etwas anderer Form an:

$$i_\alpha(2\vartheta) = \tilde{I}(2\vartheta) - \gamma i_\alpha(k2\vartheta). \quad (4)$$

Wir können nun ganz analog das auf der rechten Seite der Gleichung befindliche monochromatische Glied wieder durch einen gemischten Ausdruck ersetzen. Wenn wir dieses Verfahren fortsetzen und noch folgende Normierung einführen,

$$I_\alpha(2\vartheta) = (1 + \gamma) i_\alpha(2\vartheta), \quad (10)$$

erhalten wir schließlich die Korrekturformel für unverschmierte Streukurven:

$$I_\alpha(2\vartheta) = (1 + \gamma) \sum_{n=0}^{\infty} (-\gamma)^n \tilde{I}(k^n 2\vartheta). \quad (11)$$

In gleicher Weise erhalten wir leicht aus der Gl. (5) die Korrekturformel für längsverschmierte Streukurven:

$$\tilde{I}_\alpha(2\vartheta) = (1 + \gamma) \sum_{n=0}^{\infty} \left( -\frac{\gamma}{k} \right)^n \tilde{I}(k^n 2\vartheta). \quad (12)$$

Diese Formel gilt aber nur dann, wenn der Primärstrahl für das Streuproblem „unendlich lang“ ist.

Dank der raschen Konvergenz der beiden Reihen kann man bei der praktischen Anwendung die Entwicklung schon nach wenigen Gliedern

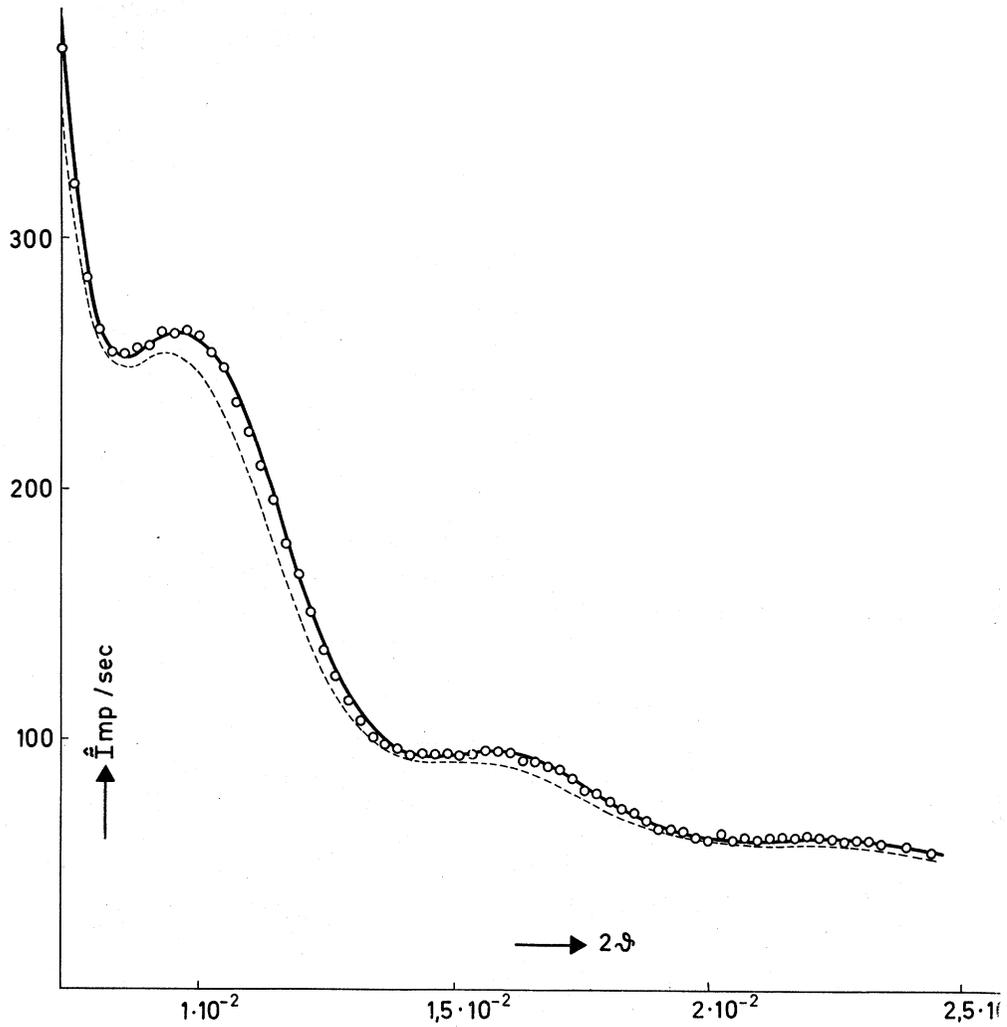


Abb. 2. Die gestrichelte Kurve zeigt den Außenteil einer geglätteten verschmierten Streukurve eines kugelförmigen Bakteriophagen, aufgenommen bei nicht ausreichender Monochromasie des Primärstrahls ( $\gamma = 0,293$ ). Die stark ausgezogene Kurve wurde durch Monochromatisierung der gestrichelten Kurve erhalten. Die Punkte (O) entsprechen einer mit einem Ni-Filter von etwa  $10 \mu$  Dicke gemessenen ungeglätteten Streukurve desselben Teilchens. Alle drei Kurven sind auf dieselbe Primärintensität normiert

abbrechen. Im Kurvenauslauf kommt es zu einem Abbruchsfehler, wenn die für die Reihenentwicklung benötigten Terme  $k^n 2\vartheta$  größer werden als der größte  $2\vartheta$ -Wert der Streukurve. Man kann diesen Abbruchsfehler meist durch analytische Fortsetzung der Streukurve umgehen. Beide Korrekturformeln wurden für die UNIVAC 490 in SPURT programmiert. Die Korrektur einer Streukurve von 100 Punkten dauert etwa eine halbe Minute.

Es sei hier erwähnt, daß beide Korrekturformeln Spezialfälle eines von LAKE [7] beschriebenen allgemeinen Iterationsverfahrens sind, ihre Anwendung in unserem Arbeitskreis aber davon unabhängig erfolgte.

### Teilkorrekturen

In vielen Fällen erscheint es zweckmäßig, auf die Korrektur der gesamten Streukurve zu verzichten und nur einzelne aus der Streukurve gewonnene Parameter zu korrigieren. Im folgenden sind einige der wichtigsten Korrekturen angegeben.

1. Streuintensität beim Winkel null: keine Korrektur nötig!
2. Streumassenradius  $R$  aus der Guinier-Auftragung:

$$R_\alpha = \bar{R} \sqrt{\frac{1 + \gamma}{1 + \gamma k^2}}$$

3. Invariante  $Q$ , bzw.  $\bar{Q}$ :

$$Q_\alpha = \bar{Q} \left( \frac{1 + \gamma}{1 + (\gamma/k^3)} \right), \quad \bar{Q}_\alpha = \bar{Q} \left( \frac{1 + \gamma}{1 + (\gamma/k^3)} \right).$$

4. Auslaufkonstante  $K_n$  ( $n = \text{Exponent des Auslaufs}$ )

$$K_{n_\alpha} = \bar{K}_n \left( \frac{1 + \gamma}{1 + (\gamma/k^n)} \right), \quad \bar{K}_{n_\alpha} = \bar{K}_n \left( \frac{1 + \gamma}{1 + (\gamma/k^{n+1})} \right).$$

### Beziehung zur Absolutintensität

Die von KRATKY, PILZ und SCHMITZ [8] angegebene Formel zur Bestimmung der Absolutintensität mit Hilfe des Eichlupolens gilt nur für streng monochromatische Primärstrahlung und muß bei Anwendung des hier beschriebenen Verfahrens etwas modifiziert werden.

Wir bezeichnen die bei dem  $150 \text{ \AA}$  entsprechenden Winkel gemessene Streuintensität des Eichlupolens mit  $\tilde{I}_{E, 150 \text{ \AA}}$  und den beim selben Winkel unter Verwendung des Eichlupolens bestimmten Schwächungsfaktor des Streupräparates mit  $\tilde{A}_S$ . Für die Eichkonstante  $K$  und den Schwächungsfaktor  $A_{E_\alpha}$  verwenden wir die bei der Eichung des Lupolens mit monochromatischer Primärstrahlung bestimmten Werte. Den Abstand Präparat-Registrierebene bezeichnen wir wie üblich mit  $a$ . Wir erhalten dann die mit der Zählrohrspaltfläche  $F$  multiplizierte Primärintensität nach der folgenden Formel:

$$(\bar{P}_S F) = \frac{1}{K} \tilde{I}_{E,150\text{\AA}} a \frac{\bar{A}_S}{A_{E_\alpha}} f. \quad (13)$$

Den in der Formel aufscheinenden Korrekturfaktor  $f$  wird man meist vernachlässigen können, da er im allgemeinen von 1 nicht sehr verschieden ist. Man kann ihn nach der folgenden Formel berechnen:

$$f = \left( \frac{1 + \gamma}{1 + (\gamma q \varepsilon / k)} \right) \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \left( \frac{\tilde{I}_{E,135.4\text{\AA}}}{\tilde{I}_{E,150\text{\AA}}} \right)_\alpha. \quad (14)$$

### Genauigkeit des Verfahrens

Wir haben unseren Überlegungen bisher die Voraussetzung zugrundegelegt, daß wir die Bremsstrahlung vernachlässigen dürfen. Wir müssen nun die Berechtigung zu dieser Annahme prüfen.

Wenn wir ein Primärstrahlspektrum annehmen, daß nur die  $K_\alpha$ - und  $K_\beta$ -Linie enthält, müßten wir bei der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses  $\gamma$  unabhängig vom Winkel  $2\vartheta$ , bei dem wir die Bestimmung durchführen, im Mittel dieselben Werte für  $\gamma$  erhalten. Wenn wir diese Mittelwerte gegen den Winkel  $2\vartheta$  auftragen, müßten wir also eine horizontale Gerade erhalten.

Führen wir diese Messungen aber in der früher beschriebenen Anordnung durch, monochromatisieren wir also bloß durch die Verwendung eines Proportionalzählrohres und eines Impulshöhendiskriminators, so liegen die Mittelwerte, wie Abb. 1 zeigt, nicht mehr auf einer horizontalen Geraden. Es ist naheliegend, diese Abweichung dem Einfluß der Bremsstrahlung zuzuschreiben.

Wenn wir nun, wie in Abb. 1 dargestellt, eine horizontale Ausgleichsgerade einzeichnen und das so erhaltene  $\gamma$  zur Korrektur der zugehörigen Streukurve verwenden, finden wir sehr gute Übereinstimmung zwischen der auf solche Weise korrigierten Streukurve und einer zur Kontrolle mit einem Ni-Filter von  $10\ \mu$  Dicke gemessenen Kurve. In Abb. 2 wird das am Beispiel einer Kugelstreukurve gezeigt. Beim Kurvenvergleich ist zu beachten, daß bei Verwendung eines  $10\ \mu$  Ni-Filters die Meßdauer pro Punkt um einen Faktor von etwa 1,9 verlängert werden muß, um denselben statistischen Fehler zu erreichen wie bei der Messung ohne Filter.

Durch ein  $10\ \mu$  Ni-Filter wird die Cu  $K_\beta$ -Linie zwar nicht völlig unterdrückt, doch bedingen dickere Filter einen noch größeren Intensitätsverlust, weshalb sie seltener verwendet werden. Die mit  $10\ \mu$  Nickel gemessene Kurve darf also durchaus als Vergleich dienen.

Wenn der Bremsstrahlungsanteil genügend klein ist, sind die nach dem hier beschriebenen Verfahren korrigierten Kurven zumindest ebenso genau wie die mit einem  $10\ \mu$  Ni-Filter gemessenen. Im Grenzfall rein dichromatischer Strahlung liefern die Korrekturformeln natürlich vollkommen exakte Ergebnisse.

### **Ergänzung**

Zum Beitrag P. ZIPPER, Ein einfaches Verfahren zur Monochromatisierung von Streukurven, Acta Physica Austr. **30**, 143-151 (1969), ist zu ergänzen:

Diese Arbeit wurde teilweise durch eine Forschungsbeihilfe finanziert, die das United States Department of Agriculture unter P. L. 480 gewährt hat.

Das hier beschriebene Verfahren wird also überall dort mit Vorteil anzuwenden sein, wo man bereits auf irgendeine Weise eine weitgehende Vormonochromatisierung durchgeführt hat, auf die Verwendung eines Filters aber verzichten will, um die Meßdauer möglichst kurz zu halten.

Für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. O. KRATKY zu größtem Dank verpflichtet. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn O. HAAGER für das Programmieren der Korrekturformeln.

#### Literatur

1. International Tables for *X-Ray-Crystallography*, III, 73ff. und 145ff., Publ. for the International Union of Crystallography. Birmingham: The Kynoch Press, 1962.
2. U. BONSE und M. HART, *Applied Physics Letters* **7**, 238 (1965); U. BONSE und M. HART, *Z. Physik* **189**, 151 (1966); U. BONSE und M. HART, *Proc. Conf. on Small-Angle-X-Ray-Scattering*; held at Syracuse University, ed. by H. Brumberger, 121 (1965), New York, London, Paris: Gordon and Breach, 1967.
3. G. DAMASCHUN, *Experimentelle Technik der Physik*, XIII, **4**, 224 (1965).
4. P. A. ROSS, *Phys. Rev.* **28**, 425 (1926); P. A. ROSS, *J. Opt. Soc. Amer.* **16**, 375 (1928); P. A. ROSS, *ibid.* **16**, 433 (1928).
5. O. KRATKY und H. WAWRA, *Mh. Chemie* **94**, 981 (1963).
6. H. OELSCHLAEGER, *Diss. Graz*, 1968.
7. J. A. LAKE, *Acta Cryst.* **23**, 191 (1967).
8. O. KRATKY, I. PILZ und P. J. SCHMITZ, *J. Colloid and Interface Sci.* **21**, 24 (1966); I. PILZ und O. KRATKY, *ibid.* **24**, 211 (1967).